

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04466

研究課題名(和文) 超臨界CO₂流体を用いた難プラズマエッチング材料の熱化学ドライエッチング

研究課題名(英文) Thermochemical dry etching of noble and near-noble metals using supercritical carbon dioxide fluids

研究代表者

近藤 英一 (Kondoh, Eiichi)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：70304871

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：半導体プロセスの微細化対応として超臨界二酸化炭素流体による貴金属・準貴金属除去を検討した。具体的には、Pt, Ru, Co, Ni, Cu薄膜に錯化材料とO₂をエッチャントとして超臨界CO₂とともに200～300℃程度で供給し、エッチング量とパラメータの関係を調べた。ガラス基板上、高融点金属(TiN)上ではいずれの金属もエッチングがされたが、Ptの場合はO₂添加が必要であった。速度論的検討を行うために粉体を用いて気固接触面積を増やし、独自の流路縮小型反応容器でCu, Niについて温度依存性、エッチャント濃度依存性を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

先端半導体では貴金属・準貴金属の使用が多くなっている。それらは難ドライエッチング性であり、加工や洗浄が困難である。また従来法ではプラズマダメージや電気化学的腐食の懸念もある。本研究では金属を酸化・錯化させ超臨界二酸化炭素流体に溶解・除去するエッチング方法を検討した。

Pt, Cu, Ni, Coでもエッチング反応が生ずることが確認できた。反応効果を検証するため粉体も用いて実験を行った。温度依存性や濃度依存性のデータから、表面での金属酸化と溶解は同時に起こり両者のバランスがエッチング反応を適切に進めることが重要であることがわかった。本研究の成果は新たな先端半導体プロセスに投入可能な技術である。

研究成果の概要(英文)：Removal of noble and near-noble metals using supercritical carbon dioxide fluids using supercritical carbon dioxide fluids was studied in terms of advanced processing of integrated circuits. The removal amount of Pt, Ru, Co, Ni, Cu of those thin films was studied under different process conditions, where a chelating reagent was supplied together with gaseous oxygen at 200-300 degC. Either of the elements was etched when layered on glass or a refractory metal (TiN); in the case of Pt, the addition of oxygen was found necessary. Etch reaction kinetics were studied on Cu and Ni under different temperature and etchant conditions. For this purpose, a novel sudden-shrink reactor was developed and employed.

研究分野：電子材料プロセス工学

キーワード：貴金属エッチング 超臨界流体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、集積回路材料に貴金属などの難エッチング材料が多く用いられている。微細化やデバイスの多様化に伴い、エッチング除去やドライエッチング後の残渣除去の難しさが問題となっている。たとえば磁気抵抗変化型メモリーでは遷移金属・絶縁膜・遷移金属接合の断面が現れるがエッチング残渣は動作不良の原因となる。遷移金属のハロゲン化物は蒸気圧が低くドライエッチングがむづかしい。薬液を用いたエッチングではエッチング除去のコントロールがむづかしく、電気化学的腐食の懸念もある。集積回路プロセスが微細化するにつれて顕在化するこれら問題を解決できる画期的な手法が必要となっていた。

2. 研究の目的

本研究では超臨界 CO₂ を用いたエッチングに注目した。超臨界流体は高密度で低環境負荷の溶媒であり、非極性物質をよく溶解する。金属を錯化・溶解すれば金属をエッチングできる。本研究に先立ちすでに Cu, Ni 薄膜のエッチングに成功しているが、定量的なエッチング速度やメカニズムを検討する必要性を感じていた。薄膜ではごく微量な変化を検討できない。そこで本研究では、金属種、エッチングの温度、エッチャント濃度依存性などを確かめ、本法の有効性を確認することとした。

3. 研究の方法

試料として、薄膜ないし粉体金属を用いた。フロー式超臨界処理装置(図1)を用いてエッチング処理を行ったが、金属粉体を用いる場合は金属薄膜と同様の方法では反応容器内に固定できないため流路縮小を利用して粉体試料に全体に等圧に流体が通ずるよう工夫を行った。試料を反応容器内にセットし反応容器に気体 CO₂を送りながらマントルヒーターで指定の温度まで加熱した。その後、液体 CO₂を供給して 10MPa まで昇圧し、アセトンに溶解した Hhfac(Hexafluoroacetylacetone)を 60 分間送液することで処理を行った。O₂は専用ガスミキサーを用い、供給圧 1MPa で反応容器に添加した。処理後、目視、質量の測定で評価

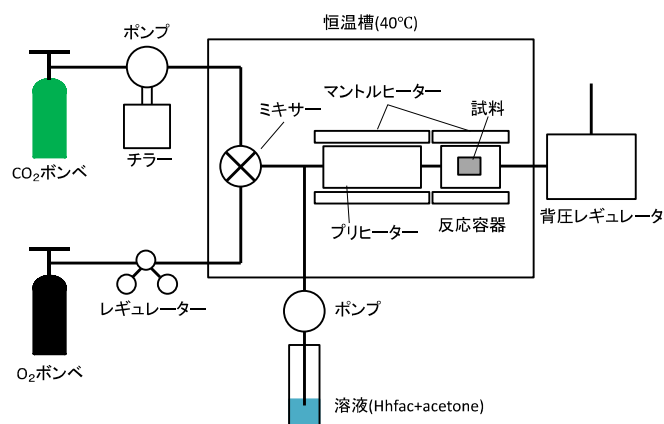


図1 フロー式超臨界処理装置の概略図

を行った。

4. 研究成果

反応容器から排出された CO₂ は気化し、ともに添加したアセトン溶液は回収される。回収したアセトン（エッチング廃液）は Pt の場合は黄色、Cu の場合は緑色を呈しており、温度、Hhfac 濃度が高いほど濃く着色した。この着色はエッチング速度の上昇に対応している。

厚さ数 nm 程度の Pt 薄膜の場合、AFM 平面像と断面図を見ると、処理前のスムーズな表面（Ra=2 nm）は処理後によって粗くなる（Ra=10 nm）ことがわかった（図 2）。荒さが増加すること自体はすでに報告した Cu, Ni の場合と同じであるが、その変化は小さい。時に高さ 50nm ほどのノジュールの形成が見られた。ノジュール形成の理由は不明であるが、エッチング副生成物の再析出によるものと考えている。実際、更に厚い Pt 薄膜を用いた場合には表面の変化は小さくなった。つまり被エッチング材料が多い場合には再析出も顕著になりエッチングと再析出が平衡してしまうものと考えた。

いずれの金属種の場合も O₂ を添加することによりエッチングは促進されるが Pt の場合は添加は必須であった。そこで、O イオン注入した Pt、Ru 薄膜を用意して処理を行った。サンプルは Pt (Ru)膜(10nm)/th-SiO₂ 100nm/Si でドーズは $3.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ とした。しかし顕著な効果はなく、エッチング反応が進行するためには金属中の O 濃度ではなく表面の過剰な酸化が重要であることがわかった。

薄膜試料ではエッチングの有無は確認できるが、もともと薄い膜の厚さの変化はその測定精度を考えると定量性に劣る。エッチングのメカニズム理解のためには速度論的検討を行う必要があると考え、500 mesh の金属粉末を用いて液・固の接触面積を増大させ、精度向上を図った。本研究の範囲内では Cu と Ni 粉体を用いた。

処理後の Cu 粉末は黒変して、処理温度が高いと色が濃かった。180 °C では、処理前の状態とほとんど色は変わらなかった。

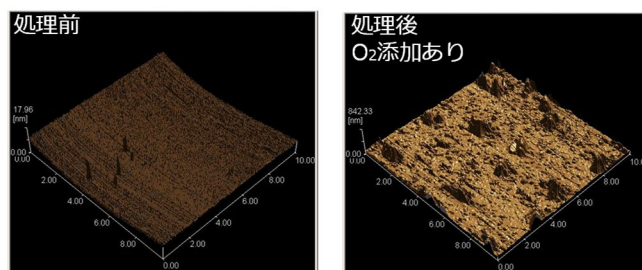


図 2 O₂ を添加した場合の処理前後の AFM 3 次元像

O₂ を添加しなかった場合を除いてほとんど全ての条件で質量が減少し、Hhfac 濃度依存性も確認できた。一部、Hhfac 濃度が低い条件では実験前後で質量が増加していたが、これはエッチングによる質量減少よりも酸化による質量増加が上回ったからであると考えられる。本実験の範囲内では温度依存性に関しては、明瞭には確認できなかった。エッチング廃

液は薄い褐色を呈しており、温度、Hhfac 濃度が高いほど濃く着色した。Co の場合、粉末の色はどの条件でも処理前とほとんど変わらなかったが、とんど全ての条件で Hhfac 濃度の減少に対して質量の減少が見られた。また、Cu とは違い実験前後で質量が増加した試料は確認できなかった。本実験の範囲内では温度依存性に関しては、明瞭には確認できなかった。

粉体の XPS 解析により F と O の結合状態を調べたところ、エッチング量が増大する場合には O / F が小さくなることがわかった。図 3 に示すように、金属の酸化と錯体形成・超臨界 CO₂ への溶解がバランスしていると反応が進むことが分かった。

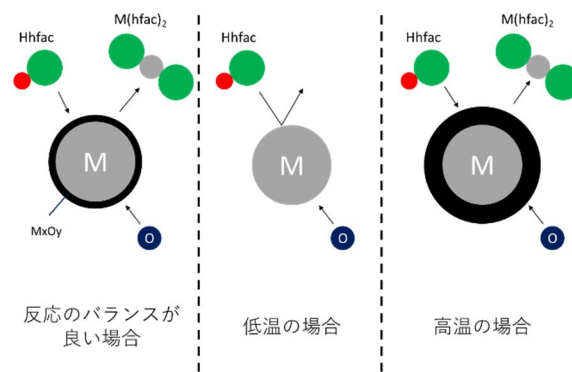


図 3 エッチング反応モデル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Sudiyarmanto Sudiyarmanto, Kondoh Eiichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Ni-Pt Alloy Thin Films Prepared by Supercritical Fluid Chemical Deposition Technique	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 151 ~ 151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11010151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Matsubara Masahiro, Nakato Yasuhisa, Kondo Eiichi	4. 巻 44
2. 論文標題 Enhancing resistant starch content in brown rice using supercritical carbon dioxide processing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Food Process Engineering	6. 最初と最後の頁 e13617
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jfpe.13617	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Naoto Takura, Jin Lianhua, Kondoh Eiichi, Gelloz Bernard	4. 巻 98
2. 論文標題 Hydrosilylation of High Porosity Porous Silicon with 1-Hexene in Supercritical CO ₂ Fluid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 131 ~ 137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09802.0131ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 KONDOH Eiichi	4. 巻 86
2. 論文標題 Supercritical Fluid Processing for Microfabrication	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society for Precision Engineering	6. 最初と最後の頁 671 ~ 674
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2493/jjspe.86.671	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Gelloz Bernard, Iriyama Takuma, Takura Naoto, Kondoh Eiichi, Jin Lianhua	4. 巻 8
2. 論文標題 Facile and Efficient Gas-Phase Pressure-Controlled Thermal Functionalization of Nanocrystalline Porous Silicon with 1-Hexene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 R109 ~ R113
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0051909jss	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 近藤英一	4. 巻 406
2. 論文標題 超臨界二酸化炭素流体中における薄膜堆積	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan	6. 最初と最後の頁 91-93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Eiichi Kondoh
2. 発表標題 Application of Supercritical Carbon Dioxide Fluids to Advanced Metallization
3. 学会等名 IEEE International Interconnect Technology Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sudiyarmanto, Eiichi Kondoh
2. 発表標題 Deposition of Ni-Based Thin Films in Supercritical Carbon Dioxide Solution Via Flow-Type Reaction System
3. 学会等名 Pacific rim meeting on electrochemical and solid state science (PRIME) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takura Naoto, Lianhua Jin, Eiichi Kondoh and Bernard Gelloz
2. 発表標題 Hydrosilylation of High Porosity Porous Silicon with 1-Hexene in Supercritical CO2 Fluid
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science 2020 (PRiME 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Eiichi Kondoh
2. 発表標題 Oxygen-assisted etching/removal of Pt in supercritical CO2 solutions
3. 学会等名 Materials Research Society Spring Meetings (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Gelloz, H. Fuwa, E. Kondoh, and L. Jin
2. 発表標題 Etching, photoetching of porous silicon in hydrofluoric acid studied by photoconduction and monochromatic light
3. 学会等名 3rd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤英一
2. 発表標題 超臨界流体半導体プロセス応用
3. 学会等名 NEDIA材料部品部会 第二十三回勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤英一
2. 発表標題 超臨界流体半導体プロセス応用～薄膜形成・エッチングを中心として～
3. 学会等名 超臨界流体部会第18回サマースクール(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤英一
2. 発表標題 超臨界流 CO2流体を用いた金属ドライエッチング
3. 学会等名 半導体集積回路シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤英一, 遠山真央, 濱田聡美, 嶋 昇平, 檜山浩國
2. 発表標題 マイクロ流通セルを用いたBTA-H2O2混合溶液中におけるCu表面のその場分光エリブソメトリ解析
3. 学会等名 表面技術協会第140回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eiichi Kondoh, Mao Toyama, Lianhua Jin, Satomi Hamada, Shohei Shima, Hirokuni Hiyama
2. 発表標題 Initial changes of Cu surfaces in H2O2-BTA aqueous solutions studied by using microfluidic reactor
3. 学会等名 Advanced Metallization Conference Asian Session(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤英一
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素流体中における薄膜堆積・表面反応プロセス～半導体製造応用を視野に～
3. 学会等名 INCHEM2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 超臨界CO ₂ 流体中の1-ヘキセンを用いたナノクリスタルシリコンのヒドロシリル化
2. 発表標題 田倉 直人, 金 蓮花, 近藤 英一, ジェローズ ベルナル
3. 学会等名 第四回フォトニクス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内翔太, 金 蓮花, 近藤英一, 瀧田聡美, 小篠諒太, 嶋 昇平, 檜山浩國
2. 発表標題 BTA-H ₂ O ₂ 混合溶液中におけるCo表面その場分光エリブソメトリ測定
3. 学会等名 表面技術協会第141回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田倉 直人, 金 蓮花, 近藤 英一, ジェローズ ベルナル
2. 発表標題 1-ヘキセンを用いた多孔率ポーラスシリコンの超臨界CO ₂ 流体中のヒドロシリル化
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------